



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 377 A1

4(51) C 08 G 59/40
C 07 D 233/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 252 330 8

(22) 24.08.83

(44) 08.02.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Braun, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Trautmann, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Siegmund, Dr. Dipl.-Chem.; Schillgalies, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Manfred, Dr. Dipl.-Ing.; Wolff, Manfred, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines Beschleunigersystems für Epoxidharzformmassen

(57) Zweck der Erfindung ist ein Beschleunigersystem für Epoxidharzformmassen, die zur Umhüllung elektrotechnischer und elektronischer Bauteile verwendet werden, die eine feste, mahlbare Konsistenz aufweisen und unter Aushärtungsbedingungen keine gasförmigen Produkte abspalten. Die Herstellung des Beschleunigers erfolgt durch Umsetzung eines Dicarbonsäureanhydrids mit Imidazol oder Benzimidazol oder einem derer Alkylderivate bei 150 bis 250 °C in der Weise, daß 35 bis 50 % der decarboxylierbaren CO₂-Menge abgespalten wird.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den

LP 8367

Titel der Erfindung

**Verfahren zur Herstellung eines Beschleunigersystems
für Epoxidharzformmassen**

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Härtung von Epoxidharzformmassen, die u. a. zur Umhüllung elektrotechnischer und elektronischer Bauteile verwendet werden, erfolgt durch solche Substanzen oder Substanzgemische, die erst bei höheren Temperaturen ihre Wirkung in der Weise entfalten, daß die Epoxidharzformmassen bei Raumtemperatur möglichst lagerstabil, bei den Verarbeitungsbedingungen schmelzflüssig sind und erst nach Abschluß des Formgebungsprozesses nach möglichst kurzer Zeit im Werkzeug zu unschmelzbaren Produkten mit ausgezeichneten mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften aushärten. Die eingesetzten Beschleunigungssysteme sind daher von entscheidender Bedeutung

für die Qualität der Epoxidharzformmassen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Härtungsmittel, die den Epoxidharzformmassen neben Füllstoffen, Pigmenten, Flammschutzmitteln und Trennmitteln meist in stöchiometrischer Menge, bezogen auf die Epoxidharzgruppen des verwendeten Epoxidharzes, zugesetzt werden, sind bekannt. Es kommen gewöhnlich u. a. Säureanhydride, Amine, Phenolverbindungen, Harnstoffverbindungen und Imidazole zum Einsatz. Sie haben jedoch den Nachteil, entweder so extrem reaktionsfähig zu sein, daß die daraus formulierten Epoxidharzformmassen keine genügende Lagerstabilität aufweisen, oder bei genügender Lagerstabilität eine so geringe Härtungsgeschwindigkeit zu besitzen, daß in der technologisch erforderlichen Zeit keine vollständige Aushärtung erfolgt.

Die Beschleunigung der Härtungsgeschwindigkeit im gewünschten Temperaturbereich durch Zusatz von Beschleunigern zur Epoxidharzformmasse ist in verschiedenen Erfindungsanmeldungen beschrieben.

So sind z. B. quarternäre Phosphoniumsalze (DE-OS 2 247 512), Tetraphenylborate des Imidazols (DE-AS 2 416 408), Schwermetallimidazolate (DE-OS 2 300 489), Acetylaceton-Metallkomplexe (DE-OS 2 019 816) und Bortrifluoridkomplexe (DE-OS 1 495 259) als latent wirkende Beschleuniger bekannt.

Ebenso sind Addukte von Imidazol und dessen Derivaten z. B. mit Isocyanursäure (DE-OS 2 811 764), Säureanhydriden (DE-OS 2 418 754) und Monoglycidylverbindungen (DE-AS 1 910 758), sowie andere basische Stickstoffverbindungen, wie z. B. Alkylaminopyridine (DE-OS 1 808 670), Halbester

von Polycarbonsäuren und tertiären Aminoalkoholen (DE-OS 2 716 593), Amide von Dicarbonsäureanhydriden und Melamin oder Triazin (DE-AS 1 645 206) beschrieben werden.

Alle diese Beschleunigersysteme haben verschiedene Nachteile, die sich negativ auf die Lagerstabilität, die Verarbeitungseigenschaften oder die mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften der Epoxidharzformmassen auswirken.

So hat z. B. das in DE-OS 2 418 754 beschriebene Härter- bzw. Beschleunigersystem, bestehend aus einem Gemisch oder Reaktionsprodukt von Dicarbonsäureanhydriden mit Imidazolan bzw. deren Derivaten u. a. den Nachteil, bereits bei Temperaturen über 50 °C CO₂ abzuspalten. Unter Aushärtungsbedingungen der Epoxidharzformmassen, die meist bei Temperaturen über 50 °C liegen, enthalten die so ausgehärteten Epoxidharzformmassen eingeschlossene Gasbläschen, so daß z. B. beim Einsatz als Verkappungsmaterial in der Mikroelektronik keine blasenfreien Formkörper hergestellt werden können.

Weiterhin kann der Umsetzungsgrad (bezogen auf die theoretisch mögliche CO₂-Abspaltung) des obengenannten Härter- bzw. Beschleunigersystems stark schwanken, so daß auch daraus Qualitätsunterschiede, vor allem bezüglich der Latenz der Epoxidharzformmassen, resultieren können.

Außerdem haben diese Produkte in Abhängigkeit vom Umsetzungsgrad generell eine zähflüssige bis halbfeste klebrige Konsistenz, so daß ihre technologische Handhabung z. B. bei der Dosierung und Vermischung mit den Epoxidharzformmassen-Komponenten Schwierigkeiten bereitet.

Ziel der Erfindung

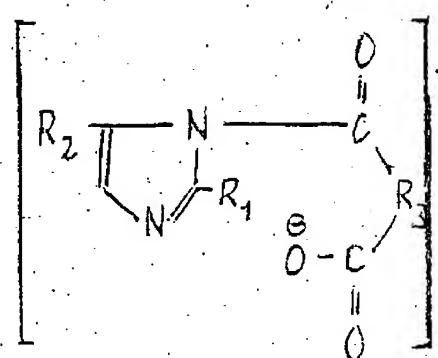
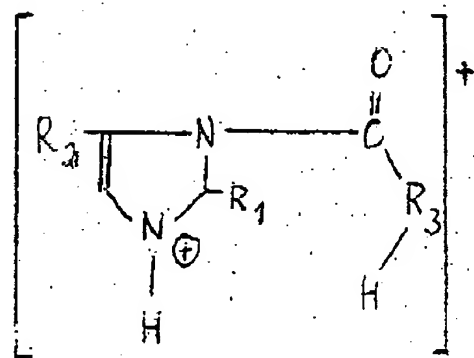
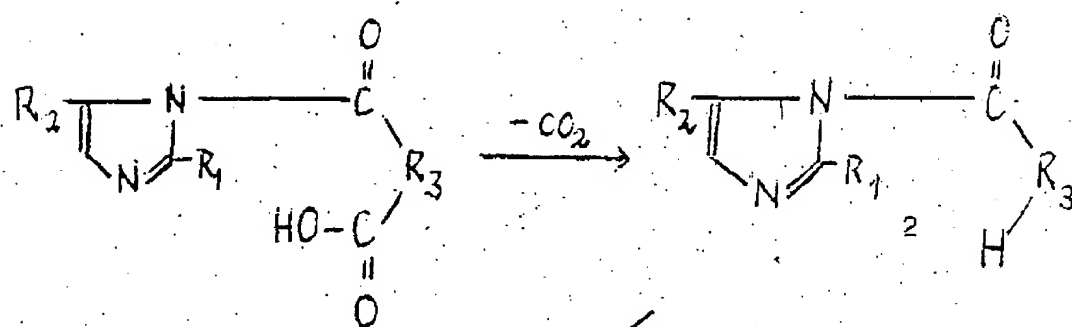
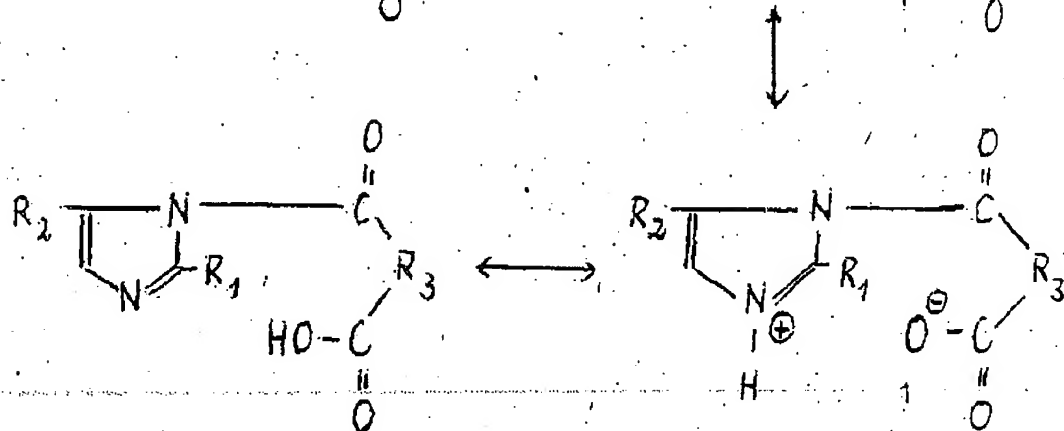
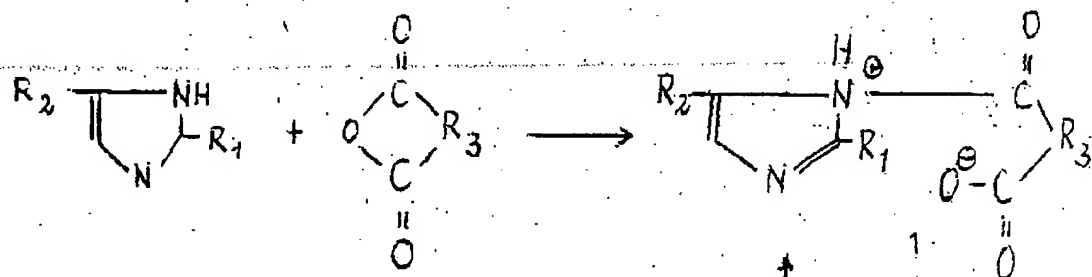
Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Beschleunigersystems, das unter Aushärtungsbedingungen keine gasförmigen Produkte abspaltet, eine feste, mahlbare Konsistenz aufweist und eine konstante Qualität der daraus hergestellten Epoxidharzformmassen, vor allem bezüglich ihrer Latenz, gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Beschleunigersystem zur Heißhärtung von Epoxidharzformmassen auf Basis von Imidazol und Säureanhydriden zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man ein Dicarbonsäureanhydrid mit Imidazol oder Benzimidazol oder einem derer Alkylderivate bei 150 bis 250 °C so lange umsetzt, bis 35 bis 50 % der decarboxylierbaren CO₂-Menge abgespalten sind.

Die Dicarbonsäureanhydride setzen sich mit Imidazol, Benzimidazol bzw. deren Derivaten in schmelzflüssigem Zustand in der Weise um, daß zunächst die Bildung eines inneren Imidsalzes 1 erfolgt, das eine zähflüssige klebrige Konsistenz hat und bereits bei Temperaturen über 50 °C zu einem Imid 2 decarboxyliert wird. Dieses kann mit dem inneren Imidsalz 1 ein weiteres Salz 3 bilden, welches so stabil ist, daß die Decarboxylierung nur bis zu einem Umsetzungsgrad von 50 Mol.-%, bezogen auf die theoretisch abspaltbare CO₂-Menge, erfolgen kann:



$R_1, R_2 = H$, Alkylgruppen C_{1-20}
 $R_3 = C_2$ -Alkylgruppen, Phenylengruppe,
 C_6 -Cycloalkyl- und C_6 -Cycloalkylengruppen

Das Reaktionsprodukt 3 hat eine feste mahlbare Konsistenz und wird auch bei Temperaturen bis $250^\circ C$ nicht decarboxyliert. Es weist die gleiche Beschleunigungswirkung wie die nur teilweise decarboxylierten Reaktionsprodukte aus Dicarbonsäureanhydriden mit Imidazol, Benzimidazol bzw. deren Derivaten auf. Die damit ausgehärteten Epoxidharzformmassen enthalten keine eingeschlossenen Gasbläschen und haben ausgezeichnete mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften. Die Lagerstabilität der Epoxidharzformmassen wird ebenfalls verbessert, wenn solche Reaktionsprodukte aus Dicarbonsäureanhydriden mit Imidazol, Benzimidazol bzw. deren Derivaten als Beschleunigersystem eingesetzt werden, die bei Reaktionstemperaturen von 150 bis $250^\circ C$, vorzugsweise 150 bis $200^\circ C$, bis zu einem Umsetzungsgrad von mindestens 35 Mol.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Mol.-%, bezogen auf die theoretisch mögliche abspaltbare CO_2 -Menge, geführt wurden.

Die erforderlichen Reaktionszeiten liegen je nach Reaktionstemperatur bei 15 bis 150 min., vorzugsweise bei 30 bis 60 min. Das Molverhältnis Dicarbonsäureanhydrid: Imidazol, Benzimidazol bzw. deren Derivaten kann $0,5 : 1$ bis $2 : 1$ betragen. Die zur Härtung bzw. Härtungsbeschleunigung erforderliche Menge liegt im Bereich von $0,5$ bis 5 Gew.-Teile Epoxidharz, je nachdem, ob es allein oder in Kombination mit anderen als Härter wirkenden Substanzen eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß können aliphatische, aromatische, hydroaromatische und cyclische Dicarbonsäureanhydride, wie Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydro-

und Hexahydrophthalsäureanhydrid, eingesetzt werden.

Als Imidazolverbindungen können verwendet werden:

Imidazol, Benzimidazol und deren 2- bzw. 4-Alkyldrivat^e von C₁₋₂₀.

Die Herstellung und Wirkungsweise des Härter- bzw. Beschleunigersystems werden in nachfolgenden Beispielen erläutert und beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

68 g Imidazol (1 Mol) und 167 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid (1,1 Mol) werden bei 135 °C 30 min. unter Rühren zur Reaktion gebracht. Der Umsetzungsgrad des zähflüssigen Produktes beträgt 25 Mol.-%, bezogen auf die theoretische abspaltbare CO₂-Menge.

Erweichungspunkt: kleiner 20 °C

B-Zeit bei 160 °C: 0,73 min.

Beispiel 2

68 g Imidazol (1 Mol) und 167 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid (1,1 Mol) werden 25 min auf 165 °C unter Rühren erhitzt. Der Umsetzungsgrad des festen Produktes beträgt 38 Mol.-%, bezogen auf die theoretische abspaltbare CO₂-Menge.

Erweichungspunkt: 72 °C

B-Zeit bei 160 °C: 0,81 min.

Beispiel 3

68 g Imidazol (1 Mol) und 167 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid (1,1 Mol) werden 30 min. auf 200 °C unter Rühren erhitzt. Der Umsetzungsgrad des festen Produktes beträgt 48 Mol.-%, bezogen auf die theoretisch abspaltbare CO₂-Menge.

Erweichungspunkt: 95 °C

B-Zeit bei 160 °C: 0,83 min.

Beispiel 4

Unter Verwendung von Beschleuniger aus Beispiel 1 bis 3 wurden Epoxidharz/Härter/Beschleuniger-Mischungen (A - C) nach folgender Rezeptur hergestellt:

1,93 g Novolak-Epoxidharz (Epoxidäquivalent 180)

1,00 g Novolak (Erweichungspunkt 100 °C)

0,20 g Beschleuniger aus Beispiel 1 bis 3

wurden in einem Reagenzglas bei 110 °C homogenisiert, 60 sec. bei 180 °C ausgehärtet und visuell auf Einschlüsse von Gasblasen in der ausgehärteten Epoxidharzformmasse geprüft.

Epoxidharzformmasse	A	B	C
Beschleuniger aus Beispiel 1	1	2	3
Einschlüsse von Gasblasen	viel	sehr wenig	keine

Beispiel 5

Unter Verwendung von Beschleunigern aus Beispiel 1 bis 3 wurden Epoxidharzformmassen (D - F) nach folgender Rezeptur hergestellt:

- 19,3 % Novolak-Epoxidharz (Epoxidäquivalent 180)
- 10,0 % Novolak (Erweichungspunkt 100 °C)
- 67,3 % Quarzgutmehl
- 1,0 % Stearinsäure
- 1,5 % Antimontrioxid
- 0,2 % Ruß
- 0,7 % Beschleuniger nach Beispiel 1 bis 3.

Die Komponenten wurden in einem 2,5 l Planetenmischer vermischt und bei 82 °C und einer mittleren Verweilzeit von 1,5 min. in einem Doppelschneckenextruder homogenisiert. Die extrudierte Epoxidharzformmasse wies folgende Eigenschaften auf:

Epoxidharzformmasse	D	E	F
Fließlänge (EMMI 175 °C)			
cm	108	111	112
Lagerfähigkeit %	20	18	14
(Abfall der Fließlänge nach 10 Tagen bei 25 °C)			

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung eines Beschleunigersystems, das zur Heißhärtung von Epoxidharzformmassen geeignet ist, auf Basis von Imidazol und Säureanhydriden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Dicarbonsäureanhydrid mit Imidazol oder Benzimidazol oder einem derer Alkylderivate bei 150 bis 250 °C so lange umsetzt, bis 35 bis 50 % der decarboxylierbaren CO₂-Menge abgespalten sind.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dicarbonsäureanhydrid Hexahydro-, Tetrahydro- oder Phthalsäureanhydrid verwendet.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Imidazolverbindung Imidazol, Benzimidazol oder deren 2- und 4-Alkylderivate von C₁₋₂₀ verwendet